

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-287366

(43)Date of publication of application : 27.11.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 13/08

G03G 15/08

(21)Application number : 01-107233

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 28.04.1989

(72)Inventor : TANIGAWA HIROHIDE

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow the development of a digital latent image and an analog latent image to be executed by the same image forming device by using a toner, the particles of which are specified in grain size, content and volume average grain size.

CONSTITUTION: The toner which contains 12 to 60 number % nonmagnetic toner particles having $\cdot 5\mu\text{m}$ grain size, contains 1 to 33 number % nonmagnetic toner particle having 8 to $12.7\mu\text{m}$ grain size, contains $\cdot 2.0\text{vol. \%}$ nonmagnetic toner particles having $\cdot 16\mu\text{m}$ grain size and has the grain size distribution of 4 to $10\mu\text{m}$ volume average grain size of the toner particles is used in the image forming method for applying a two-component developer on a developer carrier, transporting the developer to a developing section and developing the electrostatic charge images. The digital latent image and the analog latent image are simultaneously developed to the sensible images in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 7 5 9 4 9 0 号

(45) 発行日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 5 月 2 8 日

(24) 登録日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 0 日

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

G03G 9/08

G03G 9/08

15/08

502

15/08

502

507

507

L

507

X

請求項の数 2 (全 2 0 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 - 1 0 7 2 3 3

(22) 出願日 平成 1 年 (1 9 8 9) 4 月 2 8 日

(65) 公開番号 特開平 2 - 2 8 7 3 6 6

(43) 公開日 平成 2 年 (1 9 9 0) 1 1 月 2 7 日

審査請求日 平成 7 年 (1 9 9 5) 4 月 1 9 日

(73) 特許権者 9 9 9 9 9 9 9 9 9

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

(72) 発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外 1 名)

審査官 井上 彌一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 種以上の電荷発生物質を含有しデジタル静電荷像及びアナログ静電荷像を保持する電子写真用有機感光体と、トナーとキャリアとを少なくとも有する二成分現像剤を表面に担持する現像剤担持体とを、現像部において一定の間隙を設けて配置し、二成分現像剤を現像剤担持体上に塗布して現像部に搬送し、静電荷像を現像する画像形成方法であり、該トナーが、5 μ m 以下の粒径のトナー粒子を 23.6 ~ 52.2 個数 % 含有し、8 ~ 12.7 μ m の粒径のトナー粒子を 1 ~ 33 個数 % 含有し、16 μ m 以上の粒径のトナー粒子を 2.0 体積 % 以下で含有し、トナーの体積平均粒径が 4 ~ 10 μ m である粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 現像剤担持体に交流バイアス電圧を印加しながら静電荷像を現像剤で現像する請求項 1 に記載の画

像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷潜像を二成分現像剤を用いて現像する工程を有する画像形成方法に関する。

【従来の技術】

従来より、静電潜像を形成させる方法として、原稿をハロゲンランプ等で照射し、反射光を静電潜像保持体上に結像させるアナログ方式と、レーザー光、LED 光等を直接、静電潜像保持体上に照射し潜像を形成させるデジタル方式がある。

又、これらの静電潜像を現像する二成分現像剤による現像方法としては、内部に磁石を有する円筒状の現像剤担持体上に磁性粒子とトナーからなる二成分現像剤を均

一に塗布し、これを潜像保持体に対向せしめ、現像するという方法がある。

更には、現像時に現像剤担持体と潜像保持体の基板導体との間に交番電界を印加することによって潜像保持体表面をトナーで現像するという方法もある。

ところで、アナログ潜像とデジタル潜像では、その形成方法が全く異り、かかる潜像に対する現像の適切な領域も異なり、本発明の意図するアナログとデジタルの両現像を行い、特に、1パスにてこの両者を行う方法においては、従来知られていない多くの問題点が存在する。

以下、これらを説明し、本発明に至る経緯を述べる。

デジタル潜像は、静電潜像担持体を帯電させレーザー光等の光源を用い表面電位を下げ電位コントラストを設け形成させるものである。この潜像を顕像化するには、どちらか一方の電位のみを現像すればよい。ところで高電位部を、現像する場合が正現像で低電位部を現像する場合が反転現像であるが以下には正現像の場合について述べる。

低電位部を明部電位 (V_L) とし、高電位部を暗部電位 (V_H) として現像を行うと、 V_L 部は白画像、 V_H 部は黒画像として顕像化される。この顕像の際 V_H 部のみを現像されれば良いが V_L 部が現像されるとかぶりとなって現われる。 V_L 部は、レーザースポット等で表面電位を低下させるが、実際には、スポット間の電位が十分に低下せず、 V_L 部の表面電位にバラツキが生じる。すなわち V_L 部に電位の高い部分が発生し、ここが現像されすじ状のかぶりとなって顕像化される恐れがある。一方デジタル潜像での中間調の表わし方はドット、ライン密度で表現するので中間の電位を現像し中間調 (ハーフトーン) を顕像化する必要はない。

デジタル潜像を前述した様な現像方法で顕像化するには、中間電位の階調再現性は問題とならず、 V_H 部付近では十分に現像し、 V_L 部付近の低電位部では現像しないトナーが必要である。

従来のトナーを用いた現像方法では表面電位に対する画像濃度の曲線は V_L 部及び V_H 部付近で傾きが小さくなるという問題があった (第2図、第3図)。

デジタル潜像を現像する際には、 V_L 部の付近の電位の高い部分が現像されトナーが残ってしまうので、これを避ける為第2図に示すように表面電位に対する画像濃度のカーブの傾きを大きくし、濃度曲線の影響が出ないように現像条件を設定した現像方法を用いる必要があった。(現像方法Aとする。)

一方アナログ潜像は、静電潜像担持体を帯電させ、原稿からの反射光を光源として用い原稿濃度に応じて表面電位を下げ電位コントラストを設定して形成させるものである。

低電位部を V_L とし高電位部を V_H 、中間電位部を中間調電位 (V_M) として現像を行うと、 V_L 部は白画像、 V_H 部は

黒画像、 V_M 部はハーフトーン画像として顕像化される。

中間調の顕像化は、表面電位によって決定されるので各々の電位を階調性良く現像する必要がある。

アナログ潜像を前述した様な現像方法で顕像化するには、中間電位の階調再現性も重要になる。従ってアナログ潜像を現像する際には、第3図に示すように表面電位に対する画像濃度曲線の傾きを小さくし、階調性が得られるように現像条件を設定した現像方法を用いる。(現像方法Bとする。)

また階調再現性を向上させる為、電位-濃度の傾きを小さくすると V_L 部、 V_H 部に向ってすそひきが伸びるがアナログ潜像の場合、 V_L 部に反射光が一様に照射され、電位が一定しているのでかぶりを生じることはない。しかしながら、現像方法Bをデジタル潜像に適用すると電位-濃度の傾きの V_L 付近にすそひきが生じているので V_L 部にかぶりを生じる。一方現像方法Aをアナログ潜像に適用すると、電位-濃度の傾きが大きい為、僅かな電位の変化で濃度が大きく変わるので中間調の再現が悪くなり、ハーフトーンの階調性が得られなくなる。

また従来は、アナログ潜像を形成させる為には、400~700nmの可視光で行う為、この波長域に分光感度をもつ感光ドラムが用いられている。

一方、デジタル潜像を形成させる時、半導体レーザー等で行われる場合には、800nm付近の赤外域に分光感度をもつ感光ドラムが用いられている。

これら両者の分光感度を持ち、かつ帯電特性、残留電位、暗減衰等の電子写真特性が充分である感光ドラムはなく、また、これに適用し得るトナーもなかったため、デジタル潜像とアナログ潜像を同一の画像形成装置で顕像することは、従来の方法では困難であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決しデジタル潜像とアナログ潜像を顕像化する二成分現像剤による現像方法を用いた画像形成方法を提供するものである。

本発明の他の目的は、デジタル潜像とアナログ潜像を同時に顕像化できる画像形成方法を提供するものである。

さらに本発明の他の目的は、デジタル潜像、アナログ潜像の顕像化に於いて画像濃度が高くかぶりがなくドットやライン表現の優れた画像形成方法を提供するものである。

さらに本発明の他の目的は、アナログ潜像の顕像化に於いて、階調性に優れた画像形成方法を提供するものである。

本出願人は、デジタル潜像、アナログ潜像を形成するのに必要な、白色光から長波長光まで均一な分光感度を有し、高感度で電子写真特性の優れた感光ドラムを得ることができ、複写機とレーザープリンタ双方の複合機能を取り入れた画像形成装置を提供することが可能となり、そして、デジタル潜像をかぶりなく現像し、アナロ

グ潜像を階調性よく現像し、それぞれの潜像を顕像化できる画像形成方法が要求され、検討の結果、本発明に至ったものである。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明は、少なくとも２種以上の電荷発生物質を含有しデジタル静電荷像及びアナログ静電荷像を保持する電子写真用有機感光体と、トナーとキャリアとを少なくとも有する二成分現像剤を表面に担持する現像剤担持体とを、現像部において一定の間隙を設けて配置し、二成分現像剤を現像剤担持体上に塗布して現像部に搬送し、静電荷像を現像する画像形成方法であり、該トナーが、5 μm 以下の粒径のトナー粒子を23.6～52.2個数％含有し、8～12.7 μm の粒径のトナー粒子を1～33個数％含有し、16 μm 以上の粒径のトナー粒子を2.0体積％以下で含有し、トナーの体積平均粒径が4～10 μm である粒度分布を有する画像形成方法の特徴とする。

本発明の静電荷像保持体は、導電体基体上に少なくと

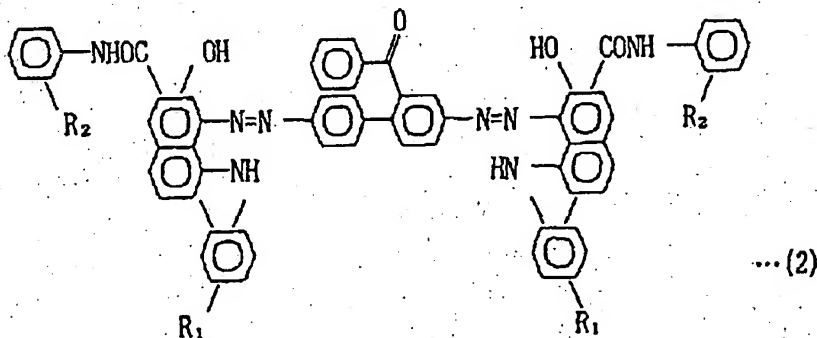
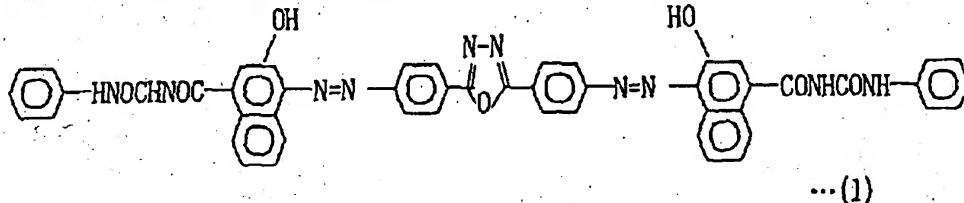
も電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する感光層を有する有機感光体に於いて電荷発生物質として少なくとも２種の化合物を含有する感光体を使用することを特徴とする。

可視光領域(400nm～700nm)に分光感度をもつ化合物及び赤外領域(700nm～900nm)に分光感度をもつ化合物、の複数の電荷発生物質と、イオン化ポテンシャル、電氣的ポテンシャルが整合し、感度、残留電位、帯電特性に優れた電荷輸送物質を用いた有機感光体により、可視光から半導体レーザー光まで分光感度をもつ静電荷像保持体とすることができる。

このような静電荷像保持体を用いることにより、原稿台からの白色反射光でのアナログ潜像と、半導体レーザー等からのレーザースポットでのデジタル潜像を静電荷像保持体に形成することができる。

例えば電荷発生物質としては、下記構造式(1)、

(2)を有する化合物がある。

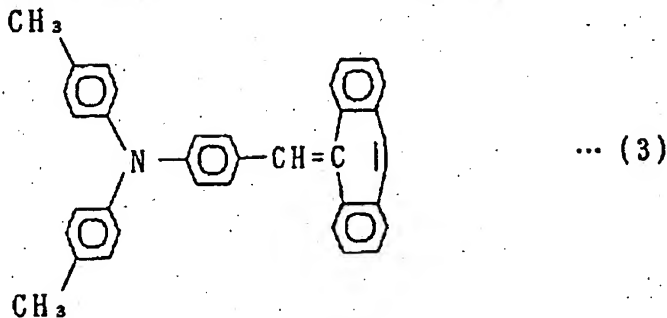


R_1 : F, Cl, Br, I

R_2 : CH_3 , $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

また電荷輸送物質としては、下記構造式(3)を有す

る化合物がある。



本発明の5 μm 以下の粒径のトナー粒子を後述の実施例に記載の如く23.6～52.2個数％含有し、8～12.7 μm

の粒径のトナー粒子を1～33個数％含有し、16 μm 以上の粒径のトナー粒子を2.0体積％以下で含有し、トナー

の体積平均粒径が4~10 μ mである粒度分布を有することを特徴とするトナーとキャリアとを少なくとも有する二成分現像剤を表面に担持する現像剤担持体を現像部において一定の間隙を設けて配置し、二成分現像剤を現像剤担持体上に塗布して現像部に搬送し、現像する現像方法で前述したデジタル潜像、アナログ潜像を忠実に顕像化し、かぶりのない高濃度の画像を与えることができる。

本発明の特徴とする粒度分布を有するトナーは、感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現することが可能であり、網点及びデジタルのようなドット潜像の再現にも優れた階調性及び解像性に優れた画像を与える。さらに、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来のトナーより少ないトナー消費量で良好な現像を行うことが可能であり、経済性及び、複写機またはプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

本発明に係るトナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

すなわち、本発明のトナーにおいては、5 μ m以下の粒径のトナー粒子が23.6~52.2個数%であることが一つの特徴である。従来、トナーにおいては5 μ m以下のトナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、トナーの流動性を損ない、また、トナー飛散して機械を汚す成分として、さらに、画像のかぶりを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、5 μ m以下のトナー粒子が高品質な画質を形成するための重要な成分であることが判明した。

例えば、0.5 μ m~30 μ mにわたる粒度分布を有するトナーを用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごく僅かのトナー粒子しか現像されない小さい現像電位コントラストまで、感光体上の表面電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、8 μ m以下のトナー粒子が多く、特に5 μ m以下のトナー粒子が多いことが判明した。すなわち、現像に最も適した5 μ m以下の粒径のトナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみ出すことなく、真に再現性の優れた画像が得られるものである。

また、本発明のトナーにおいては、8~12.7 μ mの範囲の粒子が1~33個数%であることが一つの特徴である。これは、前述のごとく、5 μ m以下の粒径のトナー粒子の存在の必要性と関係があり、5 μ m以下の粒径のトナー粒子は、潜像を厳密に覆い、忠実に再現する能力を有するが、潜像自身において、その周囲のエッジ部の

電界強度が中央部よりも高く、そのため、潜像内部がエッジ部より、トナー粒子ののりが薄くなり、画像濃度が薄く見えることがある。特に、5 μ m以下のトナー粒子は、その傾向が強い。しかしながら、本発明者らは、8~12.7 μ mの範囲のトナー粒子を1個数%~33個数%含有させることによって、この問題を解決し、さらに鮮明にできることを知見した。すなわち、8~12.7 μ mの粒径の範囲のトナー粒子が5 μ m以下の粒径のトナー粒子に対して、適度にコントロールされた帯電量をもつためと考えられるが、潜像のエッジ部より電界強度の小さい内側に供給されて、エッジ部に対する内側のトナー粒子ののりの少なさを補って、均一なる現像画像が形成され、その結果、高い濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな画像が提供されるものである。

また、16 μ m以上の粒径のトナー粒子については、2.0体積%以下にし、できるだけ少ないことが好ましい。

従来の観点とは全く異なった考え方によって、本発明に係るトナーは従来の問題点を解決し、最近の厳しい高画質への要求にも耐えることを可能としたものである。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。

5 μ m以下の粒径のトナー粒子が全粒子数の23.6~52.2個数%であることが良く、好ましくは25~50個数%が良く、さらに好ましくは30~50個数%が良い。5 μ m以下の粒径のトナー粒子が17個数%未満であると、高画質に有効なトナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効なトナー粒子成分が減少して、本発明で示すところのトナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下してくる。また、60個数%を越えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、または潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となり易い。

また、8~12.7 μ mの範囲の粒子が1~33個数%であることが良く、好ましくは8~20個数%が良い。33個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、すなわち、トナーののり過ぎが起こり、トナー消費量の増大を招く。一方、1個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。

また、16 μ m以上の粒径のトナー粒子が2.0体積%以下であることが良く、さらに好ましくは1.0体積%以下であり、さらに好ましくは0.5体積%以下である。2.0体積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子の薄層面に16 μ m以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動を引き起こし、転写不良画像を発生する要因となる。また、トナーの体積平均径は4~10 μ m、好ましくは4~9 μ mであり、この値は先に述べた各構成要素と切り離

して考えることはできないものである。体積平均粒径 $4\mu\text{m}$ 未満では、グラフィック画像などの画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じ易い。これは、先に述べた潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ を越えると、解像度が良好でなく、また複写の初めは良くとも使用を続けていると画質低下を発生し易い。

本発明の特徴とする特定の粒度分布をもったトナーを用いた現像方法で得られる表面電位に対する画像濃度の傾きは第 4 図に示すようになる。

第 4 図からも明らかな様に適度な傾きをもっている為、アナログ潜像を電位に応じて忠実に顕像化するのでハーフトーン再現に階調性をもった画像を得ることができる。また V_1 部から V_2 部への切れがよく、デジタル潜像に於いてもかぶりを生じない。 V_2 部から V_3 部への切れもよくアナログ潜像、デジタル潜像に於いて十分な画像濃度を得られ、濃度ムラを生じることもない。本発明のような特定の粒度分布を有するトナーは、後述するが、潜像に対してのりが良く、しかも均一にのりまた潜像の電位に応じて常に一定のトナーが現像されるので、 V_1 から V_2 、また、 V_2 から V_3 への変化の切れがよくかぶりがなく高画像濃度でありしかもハーフトーンの階調再現性に優れた画像を得ることができる。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウンター TA-II 型 (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及び CX-1 パーソナルコンピュータ (キヤノン製) を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 100~150ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~5ml 加え、さらに測定試料を 2~20mg 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行い、前記コールターカウンター TA-II 型により、アパチャーとして $100\mu\text{m}$ アパチャーを用いて、個数を基準として $2\sim40\mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明に係るトナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレ

ン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現象、及びトナー像支持体部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングし易い性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着樹脂の物性が最も大きく関与している。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着物質としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタ

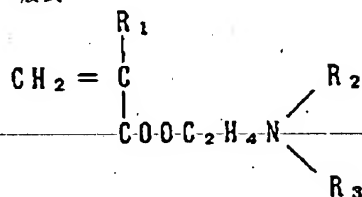
11

ンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

また、加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがある。

また、本発明中のトナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとするのが可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレートを単独あるいは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

また、一般式



〔式中、 R_1 はHまたは CH_3 を示し、 R_2 及び R_3 は置換または未置換のアルキル基（好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ）を示す。〕

で表わされるモノマーの単重合体；または前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができ、この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、 $4 \mu\text{m}$ 以下（更には $3 \mu\text{m}$ 以下）が好ましい。

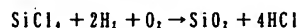
12

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部（更には0.2~10重量部）を用いることが好ましい。

また、本発明のトナーにはシリカ微粉末を添加することが好ましい。本発明の特徴とするような粒度分布を有するトナーでは、比表面積が従来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のためにトナー粒子と、キャリアまたは内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来のトナーよりトナー粒子表面とキャリアまたはスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩耗やキャリア、スリーブ表面の汚染が発生し易くなる。本発明に係るトナーと、シリカ微粉末を組み合わせるとトナー粒子とキャリア、スリーブ表面の間にシリカ微粉末が介在することで摩耗は著しく軽減される。これによって、トナー及びキャリア、スリーブの長寿命化が図れると共に、安定した帯電性も維持することができ、長期の使用にもより優れたトナー及びキャリアを有する二成分系現像剤とすることが可能である。さらに、本発明で主要な役割をする $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子は、シリカ微粉末の存在で、より効果を発揮し、高画質な画像を安定して提供することができる。

シリカ微粉体としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉体をいずれも使用できるが、耐フィルミング性、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉体を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、例えば、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉体の製造法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

40	AEROSIL	130
	(日本アエロジル社)	200
		300
		380
		OX50
		TT600
		MOX80
		MOX170
		COK84
	Ca-O-Si	M-5
50	(CABOTO Co. 社)	MS-7

13

Wacker HDK N 20 (WACKER-CHEMIE GMBH社)	MS-75
D-C Fine Silica (ダウコーニングCo.社)	HS-5
Fransol (Fransil社)	EH-5
一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。例えば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で下記に示す。	V15
$\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	N20E
その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。	T30
ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素(シリカ)、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。	T40
湿式法で合成された市販のケイ酸微粉体としては、例えば、以下のような商品名で市販されているものがある。	
カーブレックス	塩野義製薬
ニープシール	日本シリカ
トクシール、ファインシール	徳山曹達
ピタシール	多木製肥
シルトン、シルネックス	水沢化学
スターシール	神島化学
ヒメジール	愛媛薬品
サイロイド	富士デビソン化学
Hi-sil (ハイシール)	
Pittsburgh Plate Glass, Co. (ピッツバーグ プレート グラス)	
Durosil (ドゥロシール)	
Ultorasil (ウルトラシール)	
Fiillstoff-Gesellschaft Marquart (フュールストップ・ゲゼールシャフト マルクォルト)	
Manosil (マノシール)	
Hardman and Holden (ハードマン アンド ホールデン)	
Hoesch (ヘッシュ)	
Chemische Fabrik Hoesch K-G	

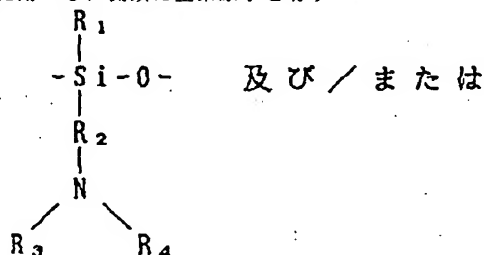
14

(ヒエミッシェ・ファブリーク・ヘッシュ)	
Sil-Stone (シルストーン)	
Stoner Rubber Co. (ストーナー ラバー)	
Nalco (ナルコ)	
Nalco Chem. Co. (ナルコ ケミカル)	
Quso (クソ)	
Philadelphia Quartz Co. (フィラデルフィア クォーツ)	
Imsil (イムシル)	
10 Illinois Minerals Co. (イリノイス ミネラル)	
Calcium Silikat (カルシウム ジリカート)	
Chemische Fabrik Hoesch K-G (ヒエミッシェ ファブリーク ヘッシュ)	
Calsil (カルシル)	
Fiillstoff-Gesellschaft Marquart (フュールストップ・ゲゼールシャフト マルクォルト)	
Fortafil (フォルタフィル)	
20 Imperial Chemical Industries, Ltd. (インペリアル ケミカル イングスト リーズ)	
Microcal (ミクロカル)	
Joseph Crosfields & Sons Ltd. (ジョセフ クロスフィールド アンド サンズ)	
Vulkasil (ブルカジール)	
Farbenfabriken Bryer, A.-G. (ファルベンファブリーケンバーヤー)	
Tufknit (タフニット)	
Durham Chemicals, Ltd. (ドゥルハム ケミカルズ)	
30 シルモス	白石工業
スターレックス	神島化学
フリコシル	多木製肥
上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m ² /g以上(特に50~400m ² /g)の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが良い。	
また、本発明に係るトナーのように正荷電性トナーとして用いる場合には、トナーの摩耗防止のために添加するシリカ微粉体としても、負荷電性であるよりは、正荷電性シリカ微粉体を用いた方が帯電安定性を損うことなく、好ましい。	
正帯電性シリカ微粉体を得る方法としては、上述した未処理のシリカ微粉体を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、あるいは窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、またはこの両方で処理する方法がある。	
50 尚、本発明において正荷電性シリカとは、ブローオフ	

15

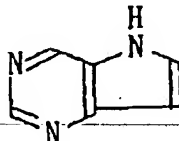
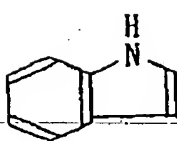
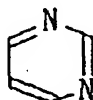
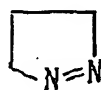
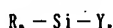
法で測定した時に、鉄粉キャリアに対しプラスのトリボ電荷を有するものをいう。

シリカ微粉体の処理に用いる、側鎖に窒素原子を有す

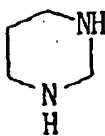
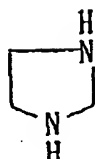
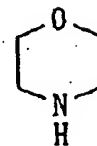
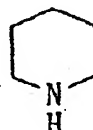


(式中、 R_1 は水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示し、 R_2 はアルキレン基またはフェニレン基を示し、 R_3 及び R_4 は水素、アルキル基、またはアリール基を示し、 R_5 は含窒素複素環基を示す)尚、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

また、本発明で用いる含窒素シランカップリング剤は、一般に下記式で示される構造を有する。



飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。

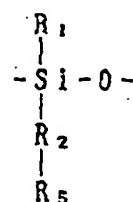


本発明に使用される複素環基としては、安定性を考慮すると五員環または六員環のものが良い。

そのような処理剤の例としてはアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジ

16

るシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。



(R は、アルコキシ基またはハロゲンを示し、 Y はアミノ基または窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を示し、 m 及び n は1~3の整数であって $m+n=4$ である。)

窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基としては、有機基を置換基として有するアミノ基または含窒素複素環基または含窒素複素環基を有する基が例示される。含窒素複素環基としては、不飽和複素環基または飽和複素環基があり、それぞれ公知のものが適用可能である。不飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。

メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルエープロピルフェニルアミン、トリメトキシシリルエー

ープロピルベンジルアミン等があり、さらに含窒素複素環としては前述の構造のものが使用でき、そのような化合物の例としては、トリメトキシシリル-γ-プロピルピペリジン、トリメトキシシリル-γ-プロピルモルホリン、トリメトキシシリル-γ-プロピルイミダゾール等がある。

これらの処理された正荷電性シリカ微粉体の適用量は、正荷電性トナー100重量部に対して、0.01~8重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1~5重量部添加した時に優れた安定性を有する正の帯電性を示す。添加形態については好ましい態様を述べれば、正荷電性トナー100重量部に対して、0.1~3重量部の処理されたシリカ微粉体がトナー粒子表面に付着している状態にあるのが良い。なお、前述した未処理のシリカ微粉体も、これと同様の適用量で用いることができる。

また、本発明に用いられるシリカ微粉体は、必要に応じてシランカップリング剤、疎水化の目的で有機ケイ素化合物などの処理剤で処理されていても良く、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する上記処理剤で処理される。そのような処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、α-クロロエチルトリクロロシラン、β-クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。

またシリコンオイルとしては、一般に次の式により示されるものである。



好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ5~5000cStのものが用いられ、例えばメチルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、ポリオキシアルキレン変性シ

リコンオイルなどが好ましい。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

また、本発明において、フッ素含有重合体の微粉末を内添あるいは外添混合してもよい。フッ素含有重合体微粉末としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等及びテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末等があるが、特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が流動性及び研磨性の点で好ましい。トナーに対する添加量は10 0.01~2.0wt%、特に0.02~1.0wt%が好ましい。

特に、シリカ微粉末と上記微粉末とを組み合わせたトナーにおいては、理由は明確ではないが、トナーに付着したシリカの存在状態を安定化せしめ、例えば、付着したシリカがトナーから遊離して、トナー摩耗やキャリア、スリーブ汚損への効果が減少するようなことがなくなり、かつ、帯電安定性をさらに増大することが可能である。

本発明のトナーは、必要に応じて添加剤を混合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、例えば、カーボンブラック、マグネタイト、マグヘマイト、ヘマタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。

その含有量として、結着樹脂100部に対して0.5~20重量部、さらにOHPフィルムの透過性を良くするためには、12重量部以下が好ましく、さらに好ましくは0.5~9重量部が良い。

他の添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤がある。

また、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5~5wt%程度トナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

本発明に使用しうるキャリアとしては、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂（例えばフッ素樹脂、シリコン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂）等で処理したものがあげられる。

トナー10重量部に対して、キャリア10~1000重量部（好ましくは30~500重量部）使用するのが良い。キャリアの平均粒径としては4~100μm（好ましくは10~80μm、更に好ましくは20~60μm）のものが本発明に係るトナーとのマッチングに於いて好ましい。

本発明に係る静電荷現像用トナーを作製するにはビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級を行って本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

他には、結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法；あるいは結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法トナー製造法；あるいはコア材、シェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；等の方法が応用できる。

本発明の二成分系現像剤は、非磁性トナーとキャリアとして磁性粒子を用い、通常二成分系の画像形成方法に用いることができるが、特に、トナー担持部材に対向して磁性粒子拘束部材を設け、該保持部材表面の移動方向に関し、磁性粒子拘束部材の上流に磁界発生手段の磁気力によって磁性粒子の磁気ブラシを形成し、磁性粒子拘束部材によって磁気ブラシを拘束し、非磁性トナーの薄層をトナー保持部材上に形成し、交番電界を印加することによって潜像保持体表面に非磁性トナーを現像する画像形成方法に好ましい。

この現像方法を第1図を参照しながら説明する。第1図において、1は潜像保持部材、2は現像剤供給容器、3は非磁性スリーブ、4は固定磁石、5は磁性又は非磁性ブレード、6は磁性粒子循環域限定部材、7は磁性粒子、8はトナー、9は現像剤捕集容器部、10は飛散防止部材、11は磁性部材、13は現像領域、12はバイアス電源を示す。スリーブ3はb方向に回転し、それに伴い磁性粒子7はc方向に循環する。それによってスリーブ面と磁性粒子層との接触・摺擦が起こりスリーブ面上に現像剤層が形成される。又、磁性粒子はc方向に循環しつつも、その一部が磁性又は非磁性ブレード5とスリーブ3との間隙によって所定量に規制され、現像剤層上に塗布される。即ち現像剤は、スリーブ表面と磁性粒子表面との両方に塗布される構成となり、実質的にスリーブ表面積を増大したのと同等の効果が示される。

又、現像領域13においては、固定磁石4の磁極の1つを潜像面に対向させることにより明確な現像極を形成し、交番電界によってスリーブ上及び磁性粒子上からトナーを飛翔現像する。（この現象については後述す

る。）現像後磁性粒子及び未現像トナーはスリーブの回転と共に現像容器内に回収される。

スリーブ3は紙筒や合成樹脂の円筒でもよいが、これら円筒の表面を導電処理するか、アルミニウム、真ちゅう・ステンレス鋼等の導電体で構成すると現像電極ローラーとして用いることができる。

本発明の画像形成方法を実施する為に用いることができる具体的な装置の一例を第5図に示すがこれは本発明を何ら限定するものではない。

10 感光体30上に静電潜像を形成する工程を説明する。一次帯電器29により感光体30を帯電させた後原稿21をハロゲンランプ24で照射しその反射光1_aをレンズ群26及び反射ミラー25によって感光体30上に結像させアナログ潜像を形成する。またキーボード、外部機器より出力された電気信号、あるいは、原稿より得られる画像情報を、画像処理部39にて処理された電気信号をレーザースキャナ27に入力し、レーザ光1_bを感光体30上に照射し、デジタル潜像を形成する。

20 このようにして形成された潜像を、前述した現像工程を用い現像器31で同時に現像し、顕像化する。感光体30上に形成されたトナー像は、転写分離帯電器35で転写材38に転写後、転写材38を感光体30より分離し定着器37で定着させ画像を得る。また感光体30はクリーナ部33で転写残トナーをクリーニングし前露光ランプ28で除電され繰り返し使用される。

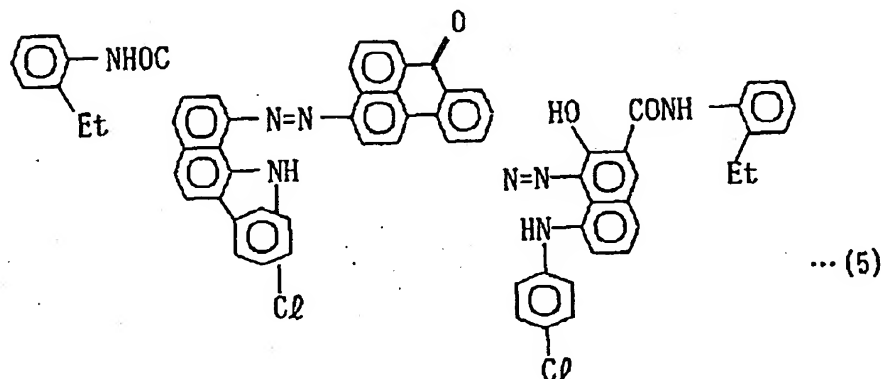
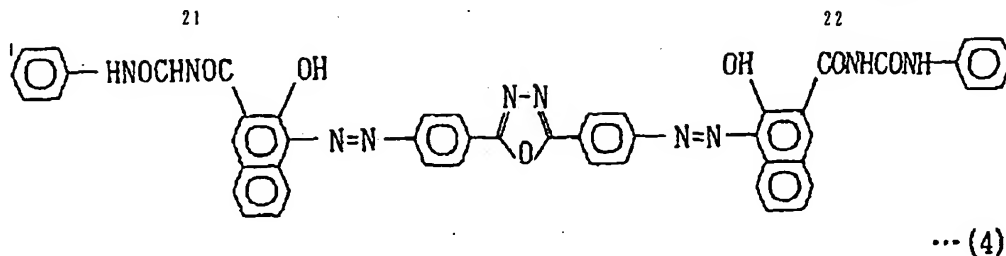
【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明を何ら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

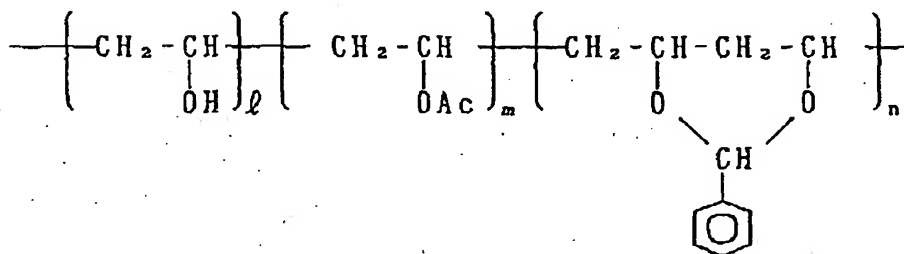
30 実施例1

画像形成に実施した画像形成装置を第5図を参照しながら説明する。

40 先ず使用した感光ドラム30について説明する。酸化アンチモン10%含有する酸化スズを酸化チタンに対して75%になるように被覆した導電性粉体100部をレゾール系フェノール樹脂100部、メタノール30部、メチルセロソルブ100部より成る溶液に加え、ボールミルで十分に分散させた塗料を80φ×360mmのアルミニウムシリンダーである基体上に浸漬塗布し、140℃、30分加熱硬化させ20μmの導電性下引き層を設けた。この上にポリアミド樹脂（6-66-610-12 4元-ナイロン）1部及び8-ナイロン樹脂（メトキシメチル化6ナイロン、メトキシ化率約30%）3部をメタノール50部、ブタノール40部から成る溶剤に溶解させた塗液を浸漬塗布して0.5μm厚の中間層を設けた。次に（4）式に示すジスアゾ顔料2.5部及び（5）式に示すジスアゾ顔料1.0部



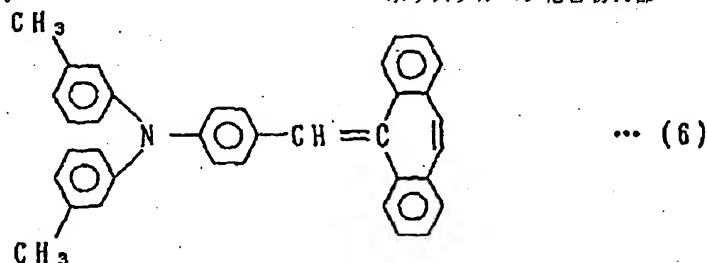
ポリビニルベンザール樹脂



($\bar{M}_n = 85,000$, ベンザール化度 80) 2 部

及びシクロヘキサノン100部を1φガラスビーズを用い
サンドミルで2時間分散した。この分散液にテトラヒド
ロフラン40~80部及びメチルエチルケトン40~80部を適
宜加えて希釈して塗孔液とし、中間層上に塗布し80℃に
て10分乾燥をして250mg/m²の重量換算による膜厚を有す
る電荷発生層を形成した。

次いでビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂 (\bar{M}_n
22,000) 10部、含フッ素樹脂粉体としてポリテトラフ
ルオロエチレン粉体5部を、モノクロルベンゼン40部、
THF 15部と共にステンレス製ボールミルで50時間分散
し、得られた分散液に、電荷輸送物質として式(6)に
示す Stilben 化合物10部



を溶解した溶液を上記電荷発生層上に塗布し、120℃で
1時間熱風乾燥して25μm厚の電荷輸送層を形成した。
このようにして得られた感光体30を画像形成装置に装
着した。

尚この感光体の分光感度を第6図に示した。測定はペ
ーアアナライザSP-428 (川口電機製作所製) を用い

た。レーザースキャナ27は780nmの半導体レーザーを用
い感光体上にスポット径100μmで254-DPIの走査線密
度になるように設定した。

また一次帯電器29でV₀部の電位を-700Vとし原稿白部
からの反射光I₀の光量を1.5lux・secとしてV₁部の電位
を-200Vとなる様に設定した。またレーザー出力を1.2

$\mu\text{J}/\text{cm}^2$ として V_1 部の平均電位が -200V となる様に設定した。以上の工程によりアナログ潜像、デジタル潜像を感光体30上に形成することができる。

第1図を参照に現像条件を説明する。

感光ドラム（潜像保持部材）1は矢印a方向に回転する。スリーブ3は矢印b方向に感光ドラムの1.5倍の周速で回転するステンレス製のスリーブで、その表面は球型ガラスビーズによってブラスト加工を施した。

一方、回転するスリーブ3内にはフェライト焼結タイプの磁石4を固定して極配置は第1図の如く表面磁束密度の最大値は約980ガウスとした。非磁性ブレード5は1.2mm厚の非磁性ステンレスを用いた。

ブレードスリーブ間隙は $350\mu\text{m}$ とした。

このスリーブ3に対向する感光ドラム1の表面には、静電潜像として、暗部 -630V で明部 -150V の電荷模様とし、スリーブ表面との距離を $400\mu\text{m}$ に設定した。

そして、上記スリーブに対し電源12により周波数1800

測定より求めた複写画像の線幅

オリジナルの線幅 ($100\mu\text{m}$)

$\times 100$

解像力の測定は次の方法によって行った。すなわち、線幅及び間隔の等しい5本の細線よりなるパターンで、1mmの間に2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.5, 5.0, 5.6, 6.3, 7.1又は8.0本あるように描かれているオリジナル画像をつくる。この10種類の線画像を有するオリジナル原稿を適正なる複写条件でコピーした画像を、拡大鏡にて観察し、細線間が明確に分離している画像の本数（本/mm）をもって解像力の値とする。

この数字が大きいくほど、解像力が高いことを示す。

測定より求めた複写画像の線幅

$100\mu\text{m}$

$\times 100$

ドット表現は次に示す方法によって測定を行った。1ドット、2ドット、3ドット、4ドットで構成される市松模様の潜像を感光体上にレーザーで形成させ得られる画像を測定サンプルとした。このサンプルを拡大鏡にて観察し、市松模様の明確に確認できる画像のドット数をもってドット表現とする。この数字が小さいほどドット表現が優れていることを示す。

尚、画像形成試験では、以下の方法によりデジタル画

H₂、ピーク対ピーク値が1300Vで中心値が -200V の交流バイアス電圧を印加した。

以上のような現像装置を用い前述の潜像を顕像化させ感光体30上のトナー像を転写材上に転写し、定着した後、画像を得た。

次に本発明に係る画像評価方法を述べる。

アナログ画像において、細線再現性は次に示すような方法によって測定を行った。すなわち、正確に幅 $100\mu\text{m}$ とした細線のオリジナル原稿を、適正なる複写条件でコピーした画像を測定用サンプルとし、測定装置として、ルーゼックス450粒子アナライザーを用いて、拡大したモニター画像から、インジケーターによって線幅の測定を行う。このとき、線幅の測定位置はトナーの細線画像の幅方向に凹凸があるため、凹凸の平均的線幅をもって測定点とする。これより、細線再現性の値（%）は、下記式によって算出する。

デジタル画像においてライン表現、解像度は次に示す方法によって測定を行った。

1ドット、1スペースのライン（ $100\mu\text{m}$ ）が5本形成されるようにレーザーで感光体に潜像をつくり得られる画像を測定サンプルとした。解像度はこの5本/mmのラインの解像力により評価した。また、ライン表現は1ドット、2スペースのライン（ $100\mu\text{m}$ ）を4本形成したも

のからアナログ画像の場合と同様にして値を下記式によって算出する。

像とアナログ画像を同時に得られるようにした。オリジナル原稿中にベタ黒部を設け、感光体上に形成されるベタ黒部にレーザーでデジタル潜像を形成させた。このようにして得られるアナログ潜像とデジタル潜像を顕像し、顕像化させ、アナログ部とデジタル部をもつ画像を得た。

一方、トナーは次のようにして作った。

スチレン／アクリル酸ブチル／ ジビニルベンゼン共重合体 (共重合比80/19.5/0.5,重量平均分子量32万)	100部
ニグロシン（個数平均粒径約 $3\mu\text{m}$ ）	3部
低分子量ポリプロピレン共重合体	4部
カーボンブラック	4部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、 150°C に設

定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を

25

冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアング効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して黒色微粉体（トナー）を得た。このトナーの粒度分布を第1表に示す。

得られた黒色微粉末のトナー100部に正荷電性疎水性乾式シリカ（BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ ）0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合した。このトナー10部と、フェライトキャリア（体積平均径 $40\mu\text{m}$ ）90部を混合して二成分現像剤を調整した。

前述した画像形成装置にこの二成分現像剤を投入し画出し試験を実施した。この試験を5000回繰り返し行った結果を、アナログ画像部を第2表にデジタル画像部を第3表に示す。

これらの表からも明らかな様にアナログ部、デジタル部ともかぶりのない良好な画像が得られライン表現、網点表現、階調性にも優れていた。ドラムの表面電位の画像濃度の関係を第7図に示す。これは、グレースケール

26

を用いハロゲンランプの照度を調整しドラム上に種々の電荷を載せ、その部位の表面電位を測定する。そして各々の電位を現像し画像濃度を求めた。

実施例2,3

実施例1で使用したトナーの代わりに、微粉碎分級条件をコントロールすることによって第1表に示すような諸特性にしたトナーを用いる以外は、実施例1と同様にして、画出し試験を行った。

その結果を第2表、第3表に示すがアナログ画像、デジタル画像共鮮明な画像が得られた。

実施例4

実施例1の黒色微粉体100部に、正荷電性疎水性乾式シリカ0.6部、ポリフッ化ビニリデン微粉末（平均一次粒径約 $0.3\mu\text{m}$ 、平均分子量30万）0.2部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとし、実施例1で同様にして二成分現像剤を得て画出し試験を行った。第2表、第3表に示すように、かぶりがなく濃度の高い安定した画像が得られ、画質的にも優れたものであった。

実施例5

架橋ポリエステル樹脂
(\overline{M}_w 5万, T_g 62℃)

100部

四級アンモニウム塩

3部

低分子量ポリプロピレン共重合体

4部

銅フタロシアニン

4部

上記材料を用いて、実施例1と同様にして、青色微粉体を得た。この青色微粉体100部に正荷電性疎水性乾式シリカ微粉末（BET比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$ ）0.6部を加えヘンシェルミキサーで混合してトナーを調製した。

このトナーの粒度分布は第1表に示す通りであった。このトナー10部と、フェライトキャリア（体積平均粒径 $35\mu\text{m}$ ）90部を混合して、二成分トナーとし実施例1と同様にして画出し試験を行った。第2表、第3表に示すように、アナログ画像、デジタル画像共に画像濃度、画質の安定性等優れた青色の画像が得られた。

実施例6

実施例5で用いた原材料を使用し、微粉碎条件をコントロールすることにより第1表に示すような粒度分布を持つトナーを用いる以外は実施例5と同様にして画出し試験を行った。その結果を第2表、第3表に示すがアナログ画像、デジタル画像共に優れた画質のものであった。

比較例1~2

実施例1で使用したトナーの代わりに第1表に示すような諸特性を持つトナーを用いる以外は、実施例1と同様にして画出し試験を行った。

その結果を第2表、第3表に示すが、ライン表現、ド

ット表現、解像度に劣りデジタル画像部にはかぶりが見られアナログ画像部ではハーフトーンがかさついていた。

比較例3~4

実施例5で使用したトナーの代わりに第1表に示すような諸特性を持つトナーを用いる以外は、実施例5と同様にして画出し試験を行った。

その結果を第2表、第3表に示す。比較例3ではのりすぎによるライン、ドットのつぶれ、比較例4ではかぶり等により良好な画像が得られなかった。

第 1 表

	トナー粒度分布				
	$\leq 5\mu\text{m}$ 粒子 個数%	$\geq 16\mu\text{m}$ 粒子 個数%	8-12.7 μm 粒子 個数%	体積平均 粒径 (μm)	シリカ 添加量 (重量 部)
実施例1	32.4	0.0	19.2	7.8	0.6
// 2	23.6	0.5	23.1	8.7	0.6
// 3	49.2	0.2	15.8	6.9	0.8
// 4	31.5	0.0	20.6	7.8	0.6
// 5	43.1	0.4	11.9	7.5	0.6

	トナー粒度分布				
	$\leq 5\mu\text{m}$ 粒子	$\geq 16\mu\text{m}$ 粒子	8-12.7 μm 粒子	体積平 均径	シリカ 添加量 (重量 部)
	個数%	個数%	個数%	(μm)	
// 6	52.2	0.0	2.9	6.2	0.8
比較例1	8.4	5.9	56.3	12.4	0.4
// 2	14.1	6.1	25.2	9.6	0.6
// 3	7.5	0.0	39.7	9.1	0.6
// 4	64.3	1.0	11.8	8.0	0.6

第2表 ア ナ ロ グ 画 像 評 価

	初期						5,000枚画出し後					
	Dmax 5 ϕ	Dmax ベタ黒	かぶり	階調性	細線再 現性(%)	解像度 (本/mm)	Dmax 5 ϕ	Dmax ベタ黒	かぶり	階調性	細線再 現性(%)	解像度 (本/mm)
実施例 1	1.34	1.34	○	○	109	5.6	1.38	1.37	○	○	109	5.6
// 2	1.35	1.35	○	○	107	6.3	1.38	1.37	○	○	108	6.3
// 3	1.30	1.31	○	○	100	7.1	1.31	1.30	○	○	101	7.1
// 4	1.35	1.37	○	○	102	7.1	1.39	1.40	○	○	103	7.1
// 5	1.36	1.25	○	○	103	6.3	1.29	1.28	○	○	102	6.3
// 6	1.27	1.27	○	○	102	7.1	1.28	1.26	○	○	102	7.1
比較例 1	1.34	1.34	○	△	128	4.5	1.33	1.30	○	△	151	4.0
// 2	1.23	1.25	△	○	118	4.0	1.26	1.26	○	○	114	4.0
// 3	1.25	1.27	○	△	114	5.6	1.28	1.27	○	△	118	4.5
// 4	1.29	1.29	△	○	103	6.3	1.21	1.23	×	○	105	6.3

○:優 △:可 ×:不可

第3表 デ ジ タ ル 画 像 評 価

	初期						5,000枚画出し後					
	Dmax 5 ϕ	Dmax ベタ黒	かぶり	ドット 表現	ライン表 現(%)	解像度	Dmax 5 ϕ	Dmax ベタ黒	かぶり	ドット 表現	ライン表 現(%)	解像度
実施例 1	1.32	1.34	○	1	114	○	1.35	1.35	○	1	111	○
// 2	1.36	1.37	○	1	109	○	1.38	1.38	○	1	115	○
// 3	1.30	1.32	○	1	104	○	1.31	1.32	○	1	107	○
// 4	1.38	1.38	○	1	107	○	1.42	1.40	○	1	108	○
// 5	1.25	1.24	○	1	109	○	1.27	1.27	○	1	110	○
// 6	1.27	1.25	○	1	102	○	1.28	1.26	○	1	103	○
比較例 1	1.34	1.33	△	2	145	×	1.30	1.32	△	2	155	×
// 2	1.28	1.25	×	2	123	△	1.28	1.28	△	2	128	×
// 3	1.26	1.26	○	2	118	△	1.27	1.25	○	2	120	△
// 4	1.26	1.23	×	1	105	○	1.22	1.23	×	1	108	○

○:優 △:可 ×:不可

【発明の効果】

本発明は特定の粒度分布をもつ二成分現像剤、有機感光体、現像方法から成る画像形成方法である為、次のような優れた効果を発揮するものである。

(1) デジタル潜像、アナログ潜像を同時に顕像化し、

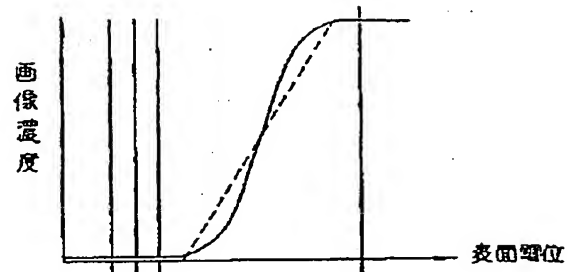
アナログ部とデジタル部より構成された鮮明な画像を与える画像形成方法である。

(2) 高画像濃度でかぶりがなく、ドット表現、ライン表現に優れた画像形成方法である。

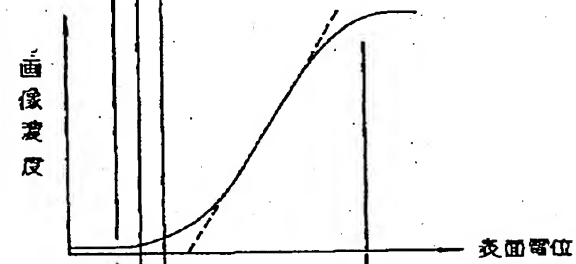
(3) アナログ画像のハーフトーン表現による階調性、

【第 2 図】

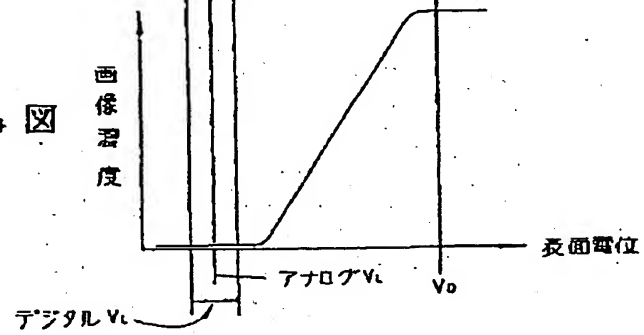
第 2 図



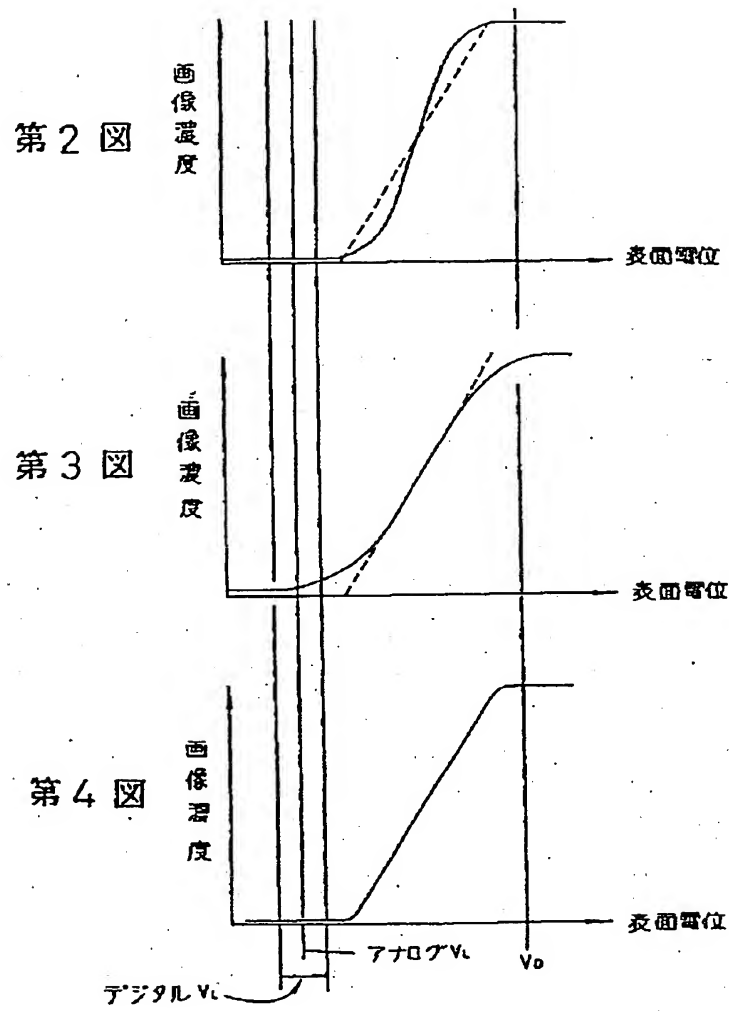
第 3 図



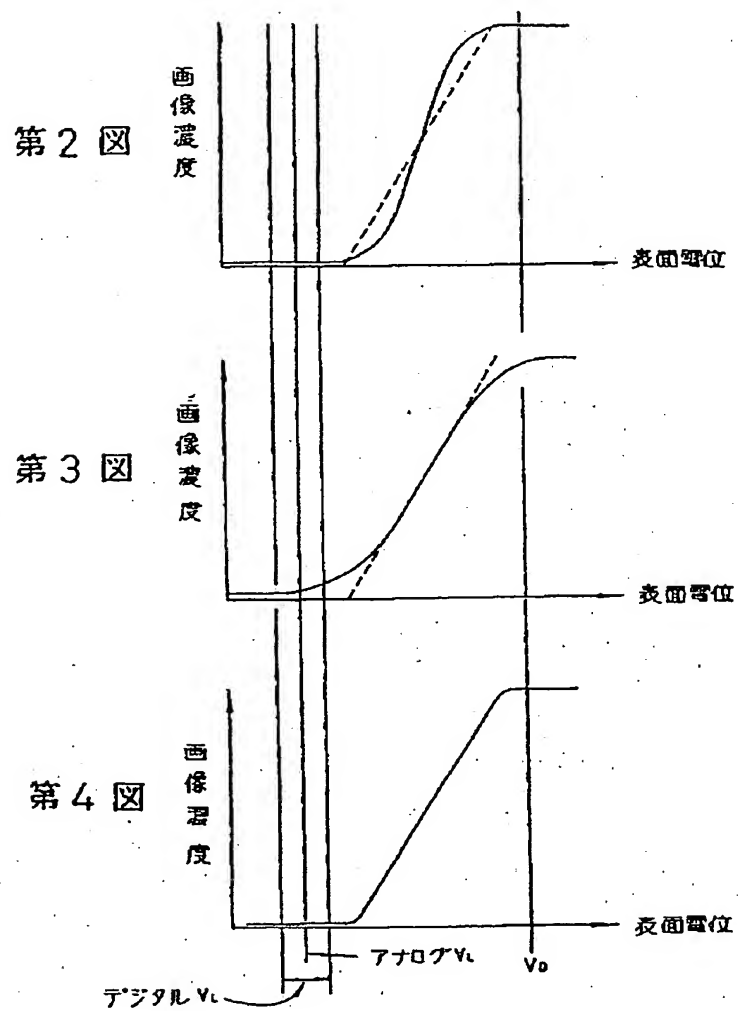
第 4 図



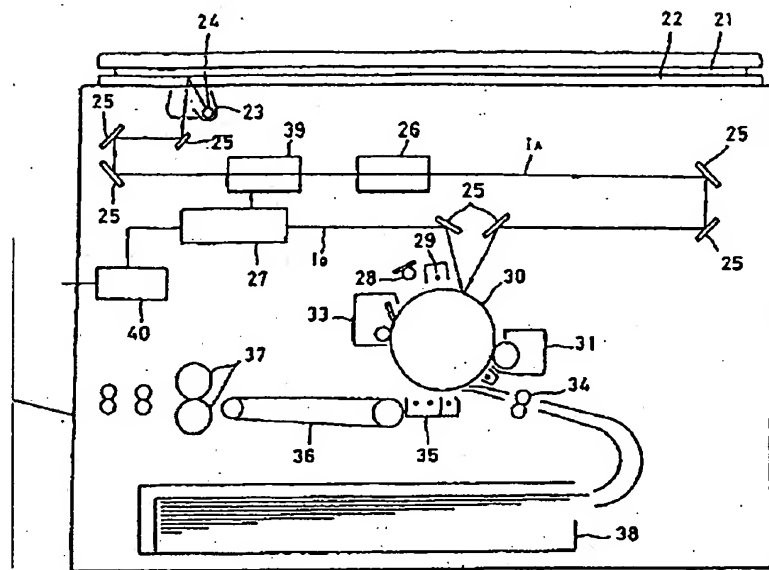
【第 3 図】



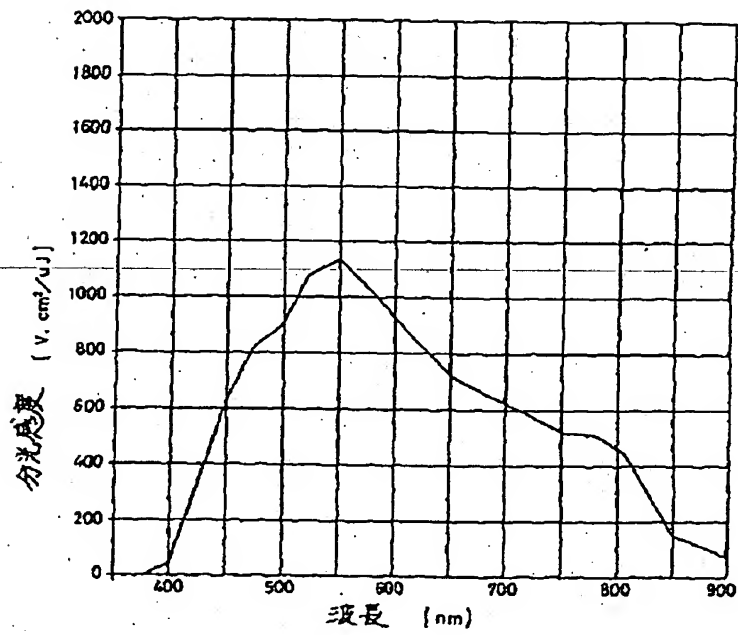
【第 4 図】



【第 5 図】

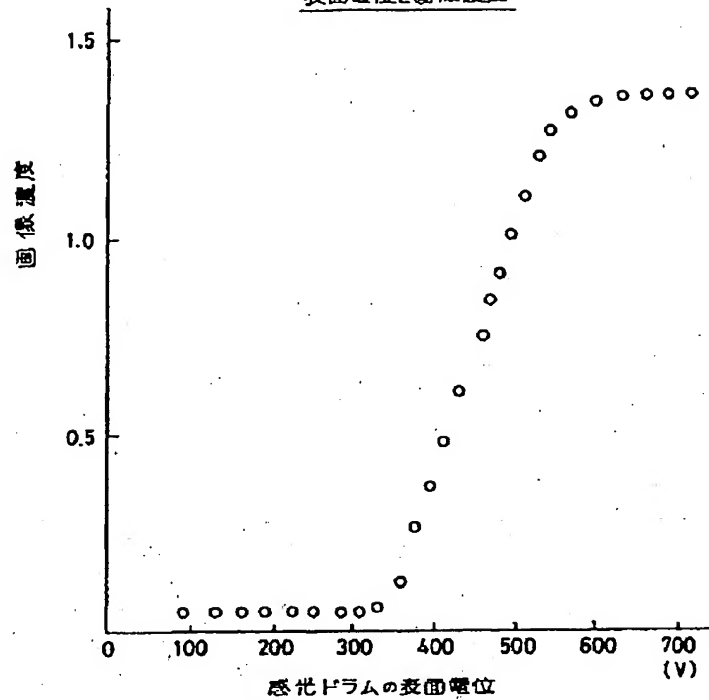


【第 6 図】



【第 7 図】

表面電位と画像濃度



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭 6 3 - 2 0 5 4 (J P , A)
 特開 昭 6 3 - 3 8 9 4 2 (J P , A)
 特開 昭 5 9 - 3 3 4 5 9 (J P , A)
 特開 昭 6 3 - 7 3 2 7 1 (J P , A)
 特開 昭 6 3 - 2 4 5 2 6 7 (J P , A)
)
 特開 昭 5 8 - 1 1 7 5 5 3 (J P , A)
)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁸, DB 名)

G03G 9/08
 G03G 15/08 507
 G03G 15/08 502